

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<b>(51) Internationale Patentklassifikation<sup>4</sup> :</b>  <b>C04B 20/02, 14/30</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 87/ 07595</b>  <b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Dezember 1987 (17.12.87)</b>
<b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE87/00262 <b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 5. Juni 1987 (05.06.87) <b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 36 19 363.1 <b>(32) Prioritätsdatum:</b> 9. Juni 1986 (09.06.86) <b>(33) Prioritätsland:</b> DE <b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> CHEMISCHE WERKE BRÖCKHUES AG [DE/DE]; Mühlstrasse 118, D-6229 Walluf (DE). <b>(72) Erfinder; und</b> <b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):</b> JUNGK, Axel, Ekkehard [DE/DE]; Kranichstrasse 22, Wohnpark im Teich, D-6085 Nauheim (DE). <b>(74) Anwalt:</b> KUHNEN, WACKER & PARTNER; Postfach 17 29, Schneggstr. 3-5, D-8050 Freising (DE).	<b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT, AT (europäisches Patent), AU, BB, BE (europäisches Patent), BG, BJ (OAPI Patent), BR, CF (OAPI Patent), CG (OAPI Patent), CH, CH (europäisches Patent), CM (OAPI Patent), DE, DE (europäisches Patent), DK, FI, FR (europäisches Patent), GA (OAPI Patent), GB, GB (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KP, KR, LK, LU, LU (europäisches Patent), MC, MG, ML (OAPI Patent), MR (OAPI Patent), MW, NL, NL (europäisches Patent), NO, RO, SD, SE, SE (europäisches Patent), SN (OAPI Patent), SU, TD (OAPI Patent), TG (OAPI Patent), US.  <b>Veröffentlicht</b> <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
<b>(54) Title: PROCESS FOR COLOURING CONCRETE</b>  <b>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM EINFÄRBN VON BETON</b>  <b>(57) Abstract</b>  A process for colouring concrete is based on the use of granular pigments as dies, with the exception of pressed and agglomerated granules. The granules used consist of one or several pigments and one or several binders which facilitate the dispersion of the pigments in the concrete, and possibly other additives. Said granules, in particular pearl granules, dissolve easily in the concrete mixer and are spread uniformly throughout the concrete.  <b>(57) Zusammenfassung</b>  Bei einem Verfahren zum Einfärben von Beton werden als Färbemittel Pigmentgranulate, mit Ausnahme von Preß- und Brikettiergranulaten, eingesetzt. Diese bestehen aus einem oder mehreren Pigmenten und einem oder mehreren die Dispergierung der Pigmente im Beton fördernden Bindemittel und gegebenenfalls anderen Zusatzstoffen. Solche Pigmentgranulate, insbesondere Perlgranulate, lösen sich im Betonmischer gut auf und verteilen sich homogen im Beton.		

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
AU	Australien	GA	Gabun	MW	Malawi
BB	Barbados	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BE	Belgien	HU	Ungarn	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	IT	Italien	RO	Rumänien
BJ	Benin	JP	Japan	SD	Sudan
BR	Brasilien	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CG	Kongo	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CH	Schweiz	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CM	Kamerun	LU	Luxemburg	TG	Togo
DE	Deutschland, Bundesrepublik	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		
FI	Finnland	ML	Mali		

Malgré des avantages incontestables, l'application du noir de fumée soulève des problèmes. Le noir de fumée a par lui-même un caractère hydrophobe, et de ce fait, ne peut être dispersé sans difficulté dans les systèmes aqueux. Comme des quantités infinies de noir de fumée donnent déjà des colorations intenses, et que les poudres courantes de noir de fumée dégagent facilement de la poussière, la manipulation du noir de fumée conduit à un encrassement considérable des lieux de fabrication, et incommode fortement ceux qui y sont employés.

En particulier, quand on doit incorporer dans du ciment du noir de fumée en poudre sèche, on rencontre des difficultés dues à la faible densité apparente du noir de fumée et à la densité apparente élevée du ciment. Cette différence de densité a pour conséquence que le noir de fumée surnage et qu'il se mouille difficilement.

Même la transformation du noir de fumée en perles sèches ne donne pas une solution satisfaisante dans ce cas. Même le noir de fumée sec en perles contient encore des parties de matière pulvérulente.

On peut sans doute consolider les perles de noir de fumée au moyen d'additifs collants et réduire ainsi la teneur en poussière à un minimum. Un tel produit sera cependant plus difficile à disperser. Cela signifie des durées de traitement prolongées ou l'utilisation d'appareils de dispersion coûteux.

Le noir de fumée pulvérulent et le noir de fumée en perles sont les deux seules formes permettant de fabriquer et emballer le noir de fumée en une seule étape. Cependant, pour éviter le dégagement de poussière, on peut intercaler une étape où l'on traite le noir de fumée avec de l'eau et des agents dispersants pour le transformer en dispersions pulvérulentes ou fluides.

Cette étape additionnelle de fabrication implique néanmoins que le noir de fumée déjà fabriqué soit retiré de son emballage primitif, qu'il soit traité avec de l'eau et, éventuellement, avec un agent mouillant, dans des broyeurs verticaux ou dans des agitateurs à dispersion à grande vitesse, et qu'il soit de nouveau réemballé.

Il peut encore être nécessaire ici d'ajouter des post-traitements tels qu'un broyage ou une centrifugation.

Il est évident que ces opérations supplémentaires augmentent la durée et le coût de fabrication.

La transformation du noir de fumée en perles au moyen d'un granulateur à pointes est décrite dans Ullmans  
5 Enzyklopädie der technischen Chemie, 4ème édition, volume 14, pages 639-640.

Or on a constaté avec surprise que l'éventail de mise en oeuvre des machines à perler habituellement utilisées pour la fabrication de noir de fumée granulé peut être élargi  
10 en modifiant le rapport noir de fumée/eau. On peut alors fabriquer en continu des préparations aqueuses de noir de fumée ne dégageant pas de poussière, de caractère pulvérulent, perlé ou fluide.

Le procédé selon l'invention permet d'obtenir  
15 que lors de la fabrication de noir de fumée par le procédé dit "furnace" à la flamme ou à partir de gaz, on puisse fabriquer des préparations contenant du noir de fumée, en une seule opération, en continu, et sans mettre en oeuvre des machines supplémentaires. A cet effet, selon le procédé de l'invention,  
20 on produit du noir de fumée par le procédé furnace à la flamme ou avec du gaz dans une opération de fabrication continue, on le sépare des gaz de rejet, on l'introduit en continu dans une machine à perler utilisée pour la fabrication de noir de fumée en granules et prépare dans ces machines à perler, par addition  
25 appropriée d'eau un produit de bonne dispersibilité, ne dégageant pas de poussière, à caractère pulvérulent, perlé ou fluide, puis on emballe ce noir de fumée, la teneur en eau étant ajustée de telle façon, que les préparations contiennent entre 35 et 80 % d'eau. Dans la mesure où l'on préfère obtenir  
30 des préparations très fluides, il s'est avéré efficace d'ajouter à l'eau de la machine à perler un agent mouillant ou dispersant de préférence dissous.

On peut ainsi transformer 1.000 à 2.000 kg de noir de fumée en une préparation, dans une machine à perler qui  
35 est constituée par 1 ou 2 tambours cylindriques creux dont l'intérieur contient des arbres à pointes en rotation, les deux tambours présentant par exemple une longueur de 240 cm et un diamètre d 52 cm. La vitesse de rotation des arbres à pointes peut varier entre 250 et 800 t/minute.

40 Comme agent dispersant ou mouillant on peut

utiliser en particulier des agents mouillants anioniques ou non-ioniques. Parmi les produits anioniques, les plus efficaces sont les alcoylsulfonates, les arylalcoylsulfonates, les ligninesulfonates naturels et transformés. Parmi les agents mouillants non-ioniques, les éthoxylates se sont révélés particulièrement efficaces.

Pour préparer des dispersions pouvant être pompées, la proportion d'agent mouillant doit être comprise entre 0,5 et 12 % par rapport à la quantité de noir de fumée mise en oeuvre, de préférence entre 5 et 10 %.

L'avantage du nouveau procédé réside en ce que l'on peut ainsi fabriquer des préparations de noir de fumée, ne dégageant pas de poussière, destinée aux industries du papier, du carton et du bâtiment.

- 1.- En une seule opération, sans appareil de dispersion ni installations supplémentaires.
- 2.- Sans séchage coûteux.
- 3.- Sans emballage intermédiaire.
- 4.- Sous la forme désirée, pulvérulente, perlée ou fluide, sans changement de machine.

Ces préparations de noir de fumée n'occasionnent pas de dégagement de poussière. Elles sont faciles à travailler et à disperser pour l'application.

Un avantage particulier de l'invention par rapport aux procédés avec emballage intermédiaire, réside en ce que le noir de fumée fraîchement obtenu ne s'est pas encore compacté, de sorte que l'obtention de la dispersion s'effectue très aisément, sans dépense élevée en temps ou en énergie. De plus, ces dispersions présentent un aspect remarquable, sans grumeaux.

L'invention sera mieux comprise à l'aide des exemples décrits ci-après.

#### EXEMPLE 1 -

Dans une installation pour la production de noir de fumée par le procédé Furnace, on obtient 950 kg par heure d'un noir de fumée présentant les caractéristiques constantes résumées ci-dessous :

- Surface déterminée à l'azote (DIN 60 132)	$m^2/g$	118
- Dimension des particules au microscope électronique	nm	20

- |   |         |     |
|---|---------|-----|
| - Indice DBP                              | ml/100g | 140 |
| (ASTM D 24/4-76)                          |         |     |
| - Intensité de coloration rapporté à JRB3 | %       | 110 |
| (DIN 53 204)                              |         |     |

5

Ce noir de fumée est introduit dans une machine à perler à deux tambours de 240 cm de long et de 52 cm de diamètre chacune.

10 La vitesse de rotation des arbres à pointes en rotation dans les tambours est de 264 à 488 t/minute. On injecte 1.370 l d'eau par heure au moyen de deux buses. Après passage dans les deux tambours, on obtient un produit perlé, tout-à-fait exempt de poussière, d'aspect sec, et qui contient environ 59,1 % d'eau.

15

Ce produit est broyé durant 30 minutes, dans un broyeur, avec une pâte à papier ayant la composition ci-dessous, de façon à obtenir un papier contenant 5 à 10 parties en poids de noir de fumée :

- 35 % en poids de pâte de bois (flash-dried, non blanchie)
- 20 65 % en poids de cellulose
- (Bi - Sulfite non blanchie
- +Bu - sulfate blanchie,
- 1 : 1, mesurée à 36° SR)
- 12,2 % en poids de l'agent colorant préparé suivant l'exemple 1.

25

Le produit sortant du broyeur à meules est repris par la pile, on y ajoute 3 % en poids de colle à base de résine et acidifié avec 3% en poids d'alun.

30 La pâte à papier est alors transformée en papier dans un appareil dit "Rapid Köthen", les feuilles étant réglées à 100 g/m<sup>2</sup>.

35 Grâce à la forme exempte de poussière de l'agent colorant, la fabrication du papier s'effectue sans dégagement de poussière, et il se produit une coloration noire profonde, comme on peut le démontrer par la mesure de la réflectance des faces supérieure et inférieure des feuilles de papier formées ;

- 5 parties en poids de noir de fumée

réflectance face supérieure	5,5
réflectance face inférieure	5,4

- 10 parties en poids de noir de fumée

réflectance face supérieure 4,1

réflectance face inférieure 4,2

#### EXEMPLE 2 -

5 A titre de comparaison avec l'exemple 1, on introduit le même noir de fumée sous forme pulvérulente dans le mélange de papier.

Il s'en suit un encrassement considérable que l'on ne peut tolérer lorsqu'on fabrique simultanément du papier blanc et du papier gris/noir.

Après avoir fabriqué le papier comme dans l'exemple 1, on prépare des échantillons de papier contenant également 5 et 10 parties en poids de noir de fumée.

15 Les réflectances obtenues sont présentées dans le tableau comparatif.

	Noir de fumée pulvérulente	Préparation de noir de fumée Exemple 1
- 5 parties en poids de noir de fumée		
20 réflectance face supérieure	5,6	5,5
réflectance face inférieure	5,5	5,4
- 10 parties en poids de noir de fumée		
25 réflectance face supérieure	4,2	4,1
réflectance face inférieure	4,1	4,2

30 Comme les valeurs plus faibles de la réflectance correspondent à un noircissement plus important, on peut dire que dans cet exemple, au moyen de la préparation de noir de fumée suivant l'exemple 1.

- a) toutes les difficultés liées au dégagement de poussière sont éliminées,
  - b) il se produit une bonne dispersion,
  - c) le produit selon l'invention donne une profondeur de coloration au moins égale, mais généralement plus élevée que le
- 35 noir de fumée en poudre.

#### EXEMPLE 3 -

Le mode opératoire suivant l'exemple 1 permet de fabriquer un agent colorant, qui permet de travailler sans

40 poussières lors de la dispersion dans le broyeur. Cependant, dans

de nombreuses usines à papier, on ne dispose pas de broyeurs, et les additifs doivent être introduits dans la pile ou dans les cuves.

5 Dans ce cas, il n'est pas seulement nécessaire de disposer d'une forme exempte de poussière de l'agent colorant, mais ce dernier doit se disperser de façon uniforme sans apport mécanique important. On ne peut le demander qu'à des liquides pouvant être pompés.

10 A cet effet, on réalise une expérience pour l'obtention d'une dispersion de noir de fumée pouvant être pompée. On produit, dans une installation de production de noir Furnace, 1300 kg par heure d'un noir de fumée ayant les caractéristiques suivantes :

	- Surface déterminée à l'azote	$m^2/g$	85
15	- dimension des particules au microscope électronique	nm	27
	- Indice DBP	ml/100g	98
	- intensité de coloration rapportée à JRB3	%	100

20 Le noir de fumée est introduit dans une machine à perler à pointes d'une longueur de 240 cm et d'un diamètre de 52 cm. L'arbre à pointe tourne à 700 tours par minute. On pulvérise par des buses, sur le noir de fumée 2.280 l d'eau contenant 102 kg de Vanisperse CB dissous dans cette eau. Le

25 Vanisperse CB est un agent dispersant anionique, à base d'acide lignine sulfonique. Il sort à la fin de la machine à perler une dispersion fluide, pouvant être pompée, de noir de fumée type Furnace et ayant une teneur en matière solide de 38 %.

30 Après cet essai, on a examiné la dispersion obtenue suivant l'exemple 3. Comme produit de référence, on prend un noir de fumée perlé, fabriqué avec addition de 0,5 % de mélasse calculé sur la matière solide, et présentant les caractéristiques suivantes :

	- Surface déterminée à l'azote	$m^2/g$	83
35	- dimension des particules au microscope électronique	nm	27
	- Indice DBP	ml/100g	100
	- intensité de coloration à JRB3	%	100

L'essai de dispersibilité s'effectue selon les prescriptions suivantes :

On mélange énergiquement la préparation de noir de fumée, dans une proportion correspondante à 2,5 g de noir de fumée sec, et 55 g de sulfite de cellulose blanchie, avec de l'eau et quand la densité de matière est de 3,4 % on agite dans un agitateur Pendraulik (agitateur à disque perforé de 4cm de diamètre), à 2100 tours par minute.

On a examiné les feuilles d'environ 100g/m<sup>2</sup> formées à partir de cette pâte. Les particules de noir de fumée non dispersées sont visibles sur le papier, elles forment des points.

L'essai donne :

- Noir de fumée perlé suivant l'exemple 3 :
  - mauvais : nombreux points (12/cm<sup>2</sup>)
- Dispersion suivant l'exemple 3 :
  - bon
  - pratiquement exempt de points (0/cm<sup>2</sup>)

#### 20 EXEMPLE 4 -

On introduit dans une machine à perler ayant un diamètre intérieur de 200 mm, une longueur totale de 1600 mm et une longueur utile de 1080 mm.

- 25 kg d'un noir de fumée, provenant d'une installation à four travaillant en continu, et ayant les caractéristiques suivantes :

- surface sous azote	m <sup>2</sup> /g	30
- dimension des particules au microscope électronique	nm	50
- nombre DBP	ml/100g	90
- intensité de coloration à JRB3	%	63

La vitesse de rotation de la vis est de 750 tours par minute.

On pulvérise 44 kg d'eau, dans laquelle on a dissous 2 kg de Zellpech (lignine sulfonate de calcium de hêtre). Ce mode opératoire donne un liquide pouvant être pompé, contenant environ 35 % de noir de fumée.

Afin de vérifier l'aptitude de l'agent colorant décrit précédemment à la coloration de ciment, on incorpore

cette dispersion, en la comparant avec un colorant noir du commerce, dans du ciment, et l'on évalue la répartition et la profondeur de coloration.

- 5 A cet effet, on mélange à sec une quantité d'agent colorant correspondant à 0,5 g de noir de fumée, dans 75 g de ciment blanc Dyckerhoff, puis on ajoute 25 ml d'eau (la teneur en eau de la dispersion liquide est prise en compte) et l'on continue à mélanger à l'état humide 2 x 30 secondes. On coule ensuite dans un moule et l'on fait durcir. Les blocs
- 10 moulés sont alors fendus par le milieu, et l'on évalue visuellement la qualité de la répartition de l'agent colorant.
- |                                   |                           |
|-----------------------------------|---------------------------|
| - Colorant noir du commerce       | Répartition uniforme      |
| à base du noir de fumée           | parfaite de l'agent colo- |
| de l'exemple 4                    | rant, aucun point noir.   |
| 15 - Dispersion selon l'exemple 4 | Répartition uniforme      |
|                                   | parfaite de l'agent colo- |
|                                   | rant, aucun point noir.   |

20 Les blocs de ciment moulés sont alors recouverts d'une couche d'huile, puis d'une plaque de verre, et l'on mesure la coloration au densitomètre à travers la plaque de verre.

Des valeurs élevées expriment ici une profondeur de coloration élevée.

Les valeurs obtenues sont les suivantes :

- |  |      |
|--|------|
| 25 - Colorant noir du commerce à base de | 2,10 |
| noir de fumée de l'exemple 4             |      |
| - Dispersion selon l'exemple 4           | 2,11 |

30 Ces valeurs montrent que la dispersion préparée selon le procédé se répartit au moins aussi bien que le colorant noir de référence pour la coloration de ciment, et qu'elle est au moins équivalente aussi en ce qui concerne la profondeur de la coloration.

REVENDEICATIONS

1.- Procédé pour obtenir des préparations de noir de fumée contenant de l'eau, caractérisé en ce que l'on fabrique du noir de fumée par le procédé Furnace, à la flamme ou avec du gaz dans un procédé de fabrication continu, le  
 5 sépare des gaz de rejet, l'amène à une machine à perler utilisée pour la préparation de granulés de noir de fumée, produit dans cette machine à perler, par addition déterminée d'eau, des préparations facilement dispersables, ne dégageant pas de  
 10 poussière, de type pulvérulent, perlé ou fluide, puis emballe ces préparations, la teneur en eau étant ajustée de telle façon, que les préparations contiennent entre 30 et 80 % d'eau.

2.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que l'on incorpore des agents mouillants et/ou  
 15 dispersants durant la fabrication, de préférence en solution aqueuse.

3.- Procédé suivant l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, comme agent dispersant on utilise des acides lignines sulfoniques.

20 4.- Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le noir de fumée utilisé présente les propriétés suivantes :

- surface déterminée à l'azote	m <sup>2</sup> /g	25-130
- dimension des particules au microscope électronique	nm	18-55
25 - indice DBP	ml/100g	45-100
- intensité de coloration à JRB3	%	60-120

5.- Procédé suivant la revendication 4, caractérisé en ce que l'on utilise un noir de fumée dont l'indice DBP est de 90 à 140 ml pour 100 g.  
 30

6.- Préparations de noir de fumée contenant de l'eau bien dispersables, caractérisées en ce qu'elles sont obtenues par le procédé décrit ci-dessus.

35 7.- Dispersions de noir de fumée contenant de l'eau, bien dispersables, suivant la revendication 5, caractérisées en ce qu'on les utilise comme agents colorants dans les industries du papier, du carton ou du ciment.